

10/519357

PCT/JP03/16331

日本国特許庁

19.12.03

JAPAN PATENT OFFICE

10/519357 PCT/PTO 28 DEC 2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

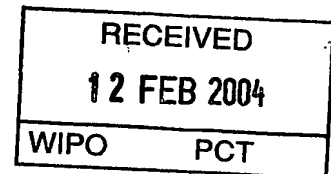
This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 1月21日
Date of Application:

出願番号 特願2003-012838
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP2003-012838]

出願人 ソニーケミカル株式会社
Applicant(s):

BEST AVAILABLE COPY

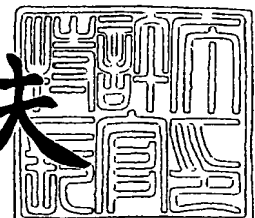


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 1月30日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2004-30044

【書類名】 特許願

【整理番号】 SCP020006R

【提出日】 平成15年 1月21日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 2/10

【発明者】

【住所又は居所】 栃木県鹿沼市さつき町 1 8 ソニーケミカル株式会社内

【氏名】 野村 麻美子

【発明者】

【住所又は居所】 栃木県鹿沼市さつき町 1 8 ソニーケミカル株式会社内

【氏名】 寒川 博司

【特許出願人】

【識別番号】 000108410

【氏名又は名称】 ソニーケミカル株式会社

【代理人】

【識別番号】 100095588

【弁理士】

【氏名又は名称】 田治米 登

【代理人】

【識別番号】 100094422

【弁理士】

【氏名又は名称】 田治米 恵子

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 009977

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9706809

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 吸液性組成物、吸液性シート及び非水電解液電池パック

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 メチルビニルエーテル無水マレイン酸共重合体を多官能イソシアネート化合物で架橋させてなる吸液性架橋樹脂の粉末と、バインダ樹脂とを含有することを特徴とする吸液性組成物。

【請求項 2】 該粉末が、 $0.1 \sim 150 \mu\text{m}$ の平均粒径を有する請求項 1 記載の吸液性組成物。

【請求項 3】 該メチルビニルエーテル無水マレイン酸共重合体の重量平均分子量が $50000 \sim 1200000$ である請求項 1 又は 2 記載の吸液性組成物。

【請求項 4】 メチルビニルエーテル無水マレイン酸共重合体の構成モノマーユニット 100 モルに対する多官能イソシアネート化合物のモル数が、 $0.1 \sim 2$ モルである請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の吸液性組成物。

【請求項 5】 多官能イソシアネート化合物が 3 官能イソシアネート化合物である請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の吸液性組成物。

【請求項 6】 支持基材の片面に、メチルビニルエーテル無水マレイン酸共重合体が多官能イソシアネート化合物で架橋されてなる吸液性架橋樹脂層が形成されていることを特徴とする吸液性シート。

【請求項 7】 支持基材の他面に粘着層が形成されている請求項 6 記載の吸液性シート。

【請求項 8】 該吸液性架橋樹脂層が、粘着剤を含有する請求項 6 記載の吸液性シート。

【請求項 9】 該メチルビニルエーテル無水マレイン酸共重合体の重量平均分子量が $50000 \sim 1200000$ である請求項 6 ～ 8 のいずれかに記載の吸液性シート。

【請求項 10】 メチルビニルエーテル無水マレイン酸共重合体の構成モノマーユニット 100 モルに対する多官能イソシアネート化合物のモル数が、 $0.1 \sim 2$ モルである請求項 6 ～ 9 のいずれかに記載の吸液性シート。

【請求項 11】 多官能イソシアネート化合物が 3 官能イソシアネート化合物である請求項 6～10 のいずれかに記載の吸液性シート。

【請求項 12】 メチルビニルエーテル無水マレイン酸共重合体を、SP 値が 9～14 の溶剤中に 3～35 重量%となるように溶解させ、その溶液に多官能イソシアネート化合物を添加して架橋反応を行うことを特徴とする吸液性架橋樹脂の製造方法。

【請求項 13】 該メチルビニルエーテル無水マレイン酸共重合体の重量平均分子量が 50000～1200000 である請求項 12 記載の製造方法。

【請求項 14】 メチルビニルエーテル無水マレイン酸共重合体の構成モノマーユニット 100 モルに対する多官能イソシアネート化合物のモル数が、0.1～2 モルである請求項 12 又は 13 記載の製造方法。

【請求項 15】 多官能イソシアネート化合物が 3 官能イソシアネート化合物である請求項 12～14 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 16】 電池ケース内に、非水電解液電池セルと、配線回路基板と、非水電解液電池セルから電解液の漏液が生じた場合にその電解液を吸収するための電解液吸収部材とが設置されている非水電解液電池パックにおいて、該電解液吸収部材が、請求項 1～5 のいずれかに記載の吸液性組成物から形成されたものであることを特徴とする非水電解液電池パック。

【請求項 17】 電池ケース内に、非水電解液電池セルと、配線回路基板と、非水電解液電池セルから電解液の漏液が生じた場合にその電解液を吸収するための電解液吸収部材とが設置されている非水電解液電池パックにおいて、該電解液吸収部材が、請求項 6～11 のいずれかに記載の吸液性シートから形成されたものであることを特徴とする非水電解液電池パック。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、非水電解液電池パック内の非水電解液電池セルから電解液の漏液が生じた場合に、その電解液を吸収するための吸液性組成物及び吸液性シート、それらを用いた非水電解液電池パックに関する。

【0002】

【従来の技術】

電池ケース内に、複数の一次電池セル又は二次電池セルと、配線回路基板とが格納されている電池パックが広く使用されている。このような電池パックにおいては、電池セルから電解液の漏液が生じると、配線回路基板の配線に腐食が生じて導通不良が発生したり、逆にショートが発生するおそれがある。そこで、電解液の漏液が生じた場合でも、前述したような腐食やショートの問題を発生させないようにするために、電池パック内の電池セルと接触する位置もしくは近接した位置に、電解液を吸液する能力を有する吸液剤を備えた吸液部材を配置させることが提案されている（特許文献1）。ここで、吸液剤としては、吸着型、ゲル化型、自己膨潤型の各種高分子材料が使用されている。具体的には、ポリアクリル酸塩系吸水性樹脂、デンプン-グラフト共重合体系吸水性樹脂、ポリビニルアルコール系吸水性樹脂、ポリアクリルアミド系吸水性樹脂、イソブチレン-マレイン酸共重合体吸水性樹脂、長鎖アルキルアクリレート架橋重合体、ポリノルボルネン等が例示されている。

【0003】

【特許文献1】 特開 2001-351588号公報

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、これらの吸液剤は、近年富みにその利用が広がっている非水電解液電池パック、特に、リチウムイオン非水電解液二次電池パックを構成する非水電解液二次電池に広く用いられているカーボネート系溶媒、例えば、プロピレンカーボネートやエチレンカーボネートを十分に吸液することができないという問題があった。

【0005】

本発明は、以上の従来の技術の課題を解決しようとするものであり、非水電解液電池パック（特に、リチウムイオン非水電解液二次電池パック）を構成する非水電解液二次電池の非水電解液に対して優れた吸液性を示す吸液性架橋樹脂を含有する吸液性組成物並びに吸液性シートを提供すること、そのような吸液性架橋

樹脂の製造方法を提供すること、また、そのような吸液性組成物並びに吸液性シートから形成された電解液吸収部材を備えた電池パックを提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、メチルビニルエーテル無水マレイン酸共重合体をMEK等の溶剤中で多官能イソシアネート化合物で架橋させると、ゲル化して溶剤を内包する吸液性架橋樹脂が得られ、その吸液性架橋樹脂が非水電解液電池の非水電解液を吸液し保持する能力に非常に優れていることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0007】

即ち、本発明は、メチルビニルエーテル無水マレイン酸共重合体を多官能イソシアネート化合物で架橋させてなる吸液性架橋樹脂の粉末と、バインダ樹脂とを含有することを特徴とする吸液性組成物を提供する。

【0008】

また、本発明は、支持基材の片面に、メチルビニルエーテル無水マレイン酸共重合体が多官能イソシアネート化合物で架橋されてなる吸液性架橋樹脂層が形成されていることを特徴とする吸液性シートを提供する。

【0009】

更に、本発明は、メチルビニルエーテル無水マレイン酸共重合体を、SP値が9～14の溶剤中に3～35重量%となるように溶解させ、その溶液に多官能イソシアネート化合物を添加して架橋反応を行うことを特徴とする吸液性架橋樹脂の製造方法を提供する。

【0010】

また、本発明は、電池ケース内に、非水電解液電池セルと、配線回路基板と、電池セルから電解液の漏液が生じた場合にその電解液を吸収するための電解液吸収部材とが設置されている非水電解液電池パックにおいて、該電解液吸収部材が、前述の吸液性組成物又は吸液性シートから形成されたものであることを特徴とする非水電解液電池パックを提供する。

【0011】

【発明の実施の形態】

まず、本発明の吸液性組成物について説明する。

【0012】

この吸液性組成物は、メチルビニルエーテル無水マレイン酸共重合体を多官能イソシアネート化合物で架橋させてなる吸液性架橋樹脂の粉末と、バインダ樹脂とを含有する。このような吸液性架橋樹脂は、非水電解液電池に使用されているカーボネート系溶剤、特にプロピレンカーボネートを高いレベルで吸液し保持することができる。従って、この吸液性架橋樹脂の粉末を、バインダ樹脂に必要な応じて分散溶剤（例えば、トルエン、メチルエチルケトン、エタノール等）と共に分散させた組成物は、非水電解液電池パックの電解液吸液部材として有用なものとなる。しかも、この組成物は、樹脂塗料として扱うことができるので、公知の塗工方法あるいはデイスペンス方法により自由度の高い形状に成形でき、従って、電解液吸液部材の形状自由度を高めることができる。

【0013】

本発明で使用するメチルビニルエーテル無水マレイン酸共重合体の重量平均分子量は、小さすぎると効果的な架橋が困難となり、大きすぎると架橋後に非水電解液に膨潤しにくくなるので、好ましくは50000～1200000、より好ましくは200000～900000である。

【0014】

本発明で使用する多官能イソシアネート化合物は、メチルビニルエーテル無水マレイン酸共重合体を架橋させる架橋剤として機能するが、本発明では、非水電解液の保持性の点から、特に分子中にイソシアネート基を3つ有する3官能イソシアネート化合物を使用することが好ましい。このような3官能イソシアネート化合物の具体例としては、トリメチロールプロパンアダクト体、イソシアヌレート環を有する3量体、トリフェニルメタントリイソシアネート等が挙げられる。

【0015】

また、本発明におけるメチルビニルエーテル無水マレイン酸共重合体に対する多官能イソシアネート化合物の架橋割合は、多官能イソシアネート化合物が多す

ぎると非水電解液に膨潤し難くなり、少なすぎると膨潤後の強度が得られなくなるので、メチルビニルエーテル無水マレイン酸共重合体の構成モノマーユニット 100 モルに対する多官能イソシアネート化合物のモル数を、好ましくは 0.1 ~ 2 モル、より好ましくは 0.2 ~ 1 モルとする。

【0016】

本発明において、メチルビニルエーテル無水マレイン酸共重合体と多官能イソシアネート化合物とを架橋させる場合、常法に従って行うことができ、例えば、溶剤（例えば、MEK等）にメチルビニルエーテル無水マレイン酸共重合体と多官能イソシアネート化合物とを投入し、25 ~ 80℃に加熱すればよい。

【0017】

このようにして得られる吸液性架橋樹脂は、通常、架橋反応で使用した溶剤を内包するゲル化物として得られるが、本発明の吸液性組成物においては、このようなゲル化物を乾燥して粉末化する。ここで、粉末化する方法としては、乾燥した吸液性架橋樹脂を公知の粉碎方法（例えば、物理的粉碎法）を利用して粉碎すればよい。ここで、粉末の平均粒径は、小さ過ぎるとママコ状態となり、大き過ぎると表面積が小さくなるので、好ましくは 0.1 ~ 150 μm 、より好ましくは 2 ~ 50 μm である。

【0018】

このような吸液性架橋樹脂粉末が分散されるバインダ樹脂としては、非水電解液、特にカーボネート系溶剤、例えばプロピレンカーボネートやエチレンカーボネート等に可溶であるものを使用する。このようなバインダ樹脂としては、メチルビニルエーテル無水マレイン酸共重合体、シアノエチル変性澱粉、ポリエチレングリコール等を挙げることができる。

【0019】

吸液性架橋樹脂粉末とバインダ樹脂との配合比としては、吸液性架橋樹脂粉末が少なすぎると吸液性が低下し、多すぎると定着できずに粉末化してしまうので、吸液性架橋樹脂粉末 100 重量部に対し、バインダ樹脂を好ましくは 3 ~ 100 重量部、より好ましくは 10 ~ 50 重量部である。

【0020】

次に、非水電解液電池パックの電解液吸液部材として有用な本発明の吸液性シートについて説明する。

【0021】

この吸液性シートは、図1に示すように、支持基材1の片面に、メチルビニルエーテル無水マレイン酸共重合体が多官能イソシアネートで架橋されてなる吸液性架橋樹脂層2が形成された構造を有する。この場合、支持基材1の他面に粘着層3を形成しておくことが好ましい。これにより、電池ケース内に吸液性シートを簡便に設置することができる。また、図2に示すように、粘着層を設けることなく、吸液性架橋樹脂層2に粘着剤を配合し、支持基材1上の吸液性架橋樹脂層2に粘着性を付与してもよい。この場合には、電池パック内に電池セルを設置した後に吸液性シートを設置することができる。

【0022】

本発明の吸液性シートを構成する支持基材としては、ポリプロピレン等のプラスチック繊維などからなる不織布、ポリプロピレンフィルムなどを挙げることができる。

【0023】

また、吸液性架橋樹脂層2の形成は、メチルビニルエーテル無水マレイン酸共重合体と多官能イソシアネートとを溶剤に分散または溶解した混合物を、支持基材1上に常法により塗工し、加熱することによりゲル化させればよい。

【0024】

また、支持基材1の裏面に設ける粘着層3を構成する粘着剤としては、公知の粘着剤の中から適宜選択して使用することができる。また、吸液性架橋樹脂層2に粘着性を付与するために使用する粘着剤としては、部分架橋させた公知のアクリル系粘着剤等を挙げることができる。

【0025】

本発明の吸液性シートで使用するメチルビニルエーテル無水マレイン酸共重合体の重量平均分子量、多官能イソシアネート化合物、メチルビニルエーテル無水マレイン酸共重合体に対する多官能イソシアネート化合物の架橋割合等については、吸液性組成物で既に説明した通りである。

【0026】

次に、前述した吸液性組成物及び吸液性シートにおいて使用した吸液性架橋樹脂の特に好ましい製造方法について説明する。この製造方法は、前述したメチルビニルエーテル無水マレイン酸共重合体を、SP値が9～14の溶剤中に3～35重量%となるように溶解させ、その溶液にやはり前述した多官能イソシアネートを添加して架橋反応を行うものである。

【0027】

ここで、SP値が9～14の溶剤を使用する理由は、メチルビニルエーテル無水マレイン酸共重合体を良く溶解させるからである。このような溶剤としては、プロピレンカーボネート（SP値＝13.3）、メチルエチルケトン（MEK）（SP値＝9.3）、酢酸エチル（SP値＝9.1）等が挙げられる。中でも、沸点が比較的低いMEKや酢酸エチルが好ましい。

【0028】

また、このような溶剤中にメチルビニルエーテル無水マレイン酸共重合体を3～35重量%となるように溶解させる理由は、3重量%未満であると得られる吸液性架橋樹脂のゲル化反応の収率が十分ではなく、架橋によらないメチルビニルエーテル無水マレイン酸共重合体が多くなり過ぎるので、吸液性架橋樹脂の非水電解液の保持性が不十分となる。逆に35重量%を超えると得られる吸液性架橋樹脂の吸液性が低下するからである。

【0029】

この製造方法において使用するメチルビニルエーテル無水マレイン酸共重合体の重量平均分子量、多官能イソシアネート化合物、メチルビニルエーテル無水マレイン酸共重合体に対する多官能イソシアネート化合物の架橋割合等については、吸液性組成物で既に説明した通りである。

【0030】

本発明の吸液性組成物と吸液性シートとは、電池ケース内に、非水電解液電池セルと、配線回路基板と、非水電解液電池セルから電解液の漏液が生じた場合にその電解液を吸収するための電解液吸収部材とが設置されている非水電解液電池パックにおける当該電解液吸収部材として好ましく使用することができる。例え

ば、図 3 に示すように、電池ケース 3 1 内に設置された配線回路基板 3 2 上に非水電解液電池セル 3 3 を配置した電池パックにおいて、非水電解液電池セル 3 3 から電解液の漏液が生じた場合にその電解液を吸収するための電解液吸収部材として、吸液性組成物 3 4 を非水電解液電池セル 3 3 の間に充填してもよい。ここで、非水電解液電池セル 3 3 と配線回路基板 3 2 とは、金属リード 3 5 で接続されており、更に外部端子 3 6 へと連通している。また、図 4 に示すように、配線回路基板 3 2 と非水電解液電池セル 3 3 との間に、図 1 で説明したような吸液性シート 3 7 を、吸液性架橋樹脂層が非水電解液電池セル 3 3 側なるように配置してもよい。また、図 5 に示すように、図 2 で説明したような吸液性シート 3 8 を、非水電解液電池セル 3 3 の上に吸液性架橋樹脂層が非水電解液電池セル 3 3 側になるように配置してもよい。

【0 0 3 1】

なお、図 3 ～ 5 においては、非水電解液電池パックにおける電池ケースの形状を直方体とし、電池セルの形状を円筒形としたが、本発明の非水電解液電池パックにおいては、それらに限定されず使用目的に応じた形状、配置構成とすることができる。また、電池セルの種類についても限定されるものではない。

【0 0 3 2】

以上説明した本発明の非水電解液電池パックは、非水電解液吸収部材材料として、メチルビニルエーテル無水マレイン酸共重合体を多官能イソシアネート化合物で架橋した吸液性架橋樹脂であって、非水電解液の吸収・保持性に優れた吸液性架橋樹脂を使用しているので、電池セルから非電解液が漏液した場合であっても、配線回路の腐食やショートが発生を大きく抑制できる。

【0 0 3 3】

【実施例】

以下、本発明を実施例により具体的に説明する。

【0 0 3 4】

なお、実施例 1 ～ 6 は膨潤度に関する例であり、実施例 7 ～ 1 0 は、膨潤速度に関する例であり、実施例 1 1 ～ 1 6 は、吸収速度に関する例である。

【0 0 3 5】

実施例 1

メチルビニルエーテル無水マレイン酸共重合体 (VEMA) (重量平均分子量 900000; 商品名 VEMA A106H5、ダイセル化学工業社) をメチルエチルケトン (MEK) に溶解させ、更にその溶液に架橋剤として 3 官能イソシアネート化合物 (コロネート HL、日本ポリウレタン工業社) を添加し、この混合物を 25℃ で 24 時間架橋反応させることによりゲル化させて吸液性架橋樹脂を得た。ここで、3 官能イソシアネート化合物は、VEMA の構成モノマー単位 100 モルに対し 1 モルの割合で使用し、また、MEK は、VEMA 固形分が 10 wt % となる量で使用した。

【0036】

実施例 2

3 官能イソシアネート化合物の使用量を、VEMA の構成モノマー単位 300 モルに対し 1 モルとする以外は、実施例 1 と同様の操作を繰り返すことにより、吸液性架橋樹脂を得た。

【0037】

実施例 3

3 官能イソシアネート化合物の使用量を、VEMA の構成モノマー単位 600 モルに対し 1 モルとする以外は、実施例 1 と同様の操作を繰り返すことにより、吸液性架橋樹脂を得た。

【0038】

実施例 4

MEK を、VEMA 固形分が 15 wt % となるように使用する以外は、実施例 1 と同様の操作を繰り返すことにより、吸液性架橋樹脂を得た。

【0039】

実施例 5

3 官能イソシアネート化合物の使用量を、VEMA の構成モノマー単位 300 モルに対し 1 モルとする以外は、実施例 4 と同様の操作を繰り返すことにより、吸液性架橋樹脂を得た。

【0040】

実施例 6

3官能イソシアネート化合物の使用量を、VEMAの構成モノマー単位600モルに対し1モルとする以外は、実施例4と同様の操作を繰り返すことにより、吸液性架橋樹脂を得た。

【0041】

(膨潤度評価)

実施例1～6のゲル化した各吸液性架橋樹脂10gを、大量のプロピレンカーボネート中に3日間浸漬した後に、プロピレンカーボネートで膨潤した吸液性架橋樹脂の重量(g)を測定し、VEMA固形分(g)で除した商を膨潤度とした。得られた結果を表1に示す。

【0042】

【表1】

| 吸液性架橋樹脂 10 g | | | |
|--------------|--------------|---------------|--------|
| | 中のVEMA固形分wt% | 架橋剤：VEMA(モル比) | 膨潤度 |
| 実施例 1 | 10wt% | 1：100 | 93.11 |
| 実施例 2 | 10wt% | 1：300 | 258.21 |
| 実施例 3 | 10wt% | 1：600 | 315.68 |
| 実施例 4 | 15wt% | 1：100 | 46.51 |
| 実施例 5 | 15wt% | 1：300 | 148.25 |
| 実施例 6 | 15wt% | 1：600 | 140.76 |

【0043】

実施例1～3の結果から、VEMAに対する架橋剤の使用量が少なくなると、膨潤し易くなることが分かった。また、実施例1と4、実施例2と5、及び実施例3と6とを対比すると、VEMAの固形分が多くなると膨潤度が小さくなることがわかった。

【0044】

なお、実施例5と実施例6とを対比すると、実施例6の方が架橋剤の使用量が

少ないのに係わらず、膨潤度が増大しておらず、実施例 2 と実施例 3 とを対比した場合と明らかに異なる挙動を示した。これは、VEMA 固形分が、実施例 2 や 3 の場合に比べて 1.5 倍となっているためであると考えられる。

【0045】

実施例 7

VEMA (重量平均分子量 900000 ; 商品名 VEMA A106H5、ダイセル化学工業社) をメチルエチルケトン (MEK) に溶解させ、更にその溶液に架橋剤として 3 官能イソシアネート化合物 (コロネート HL、日本ポリウレタン工業社) を添加し、この混合物を 25℃ で 24 時間架橋反応させることによりゲル化させて吸液性架橋樹脂を得た。ここで、3 官能イソシアネート化合物の使用量は、VEMA の構成モノマー単位 100 モルに対し 1 モルであり、また、MEK の使用量は、VEMA 固形分が 5、7.5、10、15 wt % となる量とした。

【0046】

得られた吸液性架橋樹脂 10 g を、常圧下のオープン (80℃、10 分) 中で乾燥させ、更に、真空オープン (80℃、20 分) 中で乾燥させた。得られた乾燥物を大量のプロピレンカーボネート中に浸漬し、経過時間毎にプロピレンカーボネートで膨潤した吸液性架橋樹脂の重量を測定することにより膨潤度を算出し、その膨潤速度を評価した。膨潤度が大きい程、膨潤速度が大きいことを意味する。得られた結果を表 2 及び図 6 に示す。

【0047】

【表2】

架橋剤:VEMA(モル比)=1:100の膨潤度

| 経過時間 (hr) | VEMA固形分(Wt%) | | | |
|--------------|--------------|-------|-------|-------|
| | 5 | 7.5 | 10 | 15 |
| 1 | 13.57 | 6.46 | 2.07 | 2.13 |
| 2 | 25.38 | 9.59 | 2.94 | 3.34 |
| 3 | 24.93 | 11.89 | 3.97 | 4.51 |
| 5 | 19.24 | 13.98 | 5.81 | 7.23 |
| 7 | 22.18 | 15.88 | 7.30 | 9.16 |
| 24 | 27.70 | 19.54 | 14.97 | 16.33 |
| 27 | 27.23 | 19.96 | 15.73 | 16.48 |
| 32 | 31.17 | 20.58 | 16.66 | 17.27 |
| 48 | 34.50 | 21.04 | 18.70 | 18.34 |
| 56 | 32.79 | 21.15 | 19.56 | 18.05 |
| 72 | 37.29 | 22.23 | 20.73 | 18.90 |
| 96 | 37.07 | 22.70 | 21.59 | 18.97 |

【0048】

表2(図6)から、架橋剤とVEMAのモル比が1:100の場合には、VEMA固形分が5wt%の場合、それ以上の他の場合に比べて膨潤速度が大きいことがわかる。また、7.5wt%、10wt%、15wt%の場合には大差がないことがわかる。

【0049】

実施例8

3官能イソシアネート化合物の使用量を、VEMAの構成モノマー単位200モルに対し1モルとする以外は、実施例7と同様にして吸液性架橋樹脂を取得し、同様に膨潤度を測定した。得られた結果を表3及び図7に示す。

【0050】

【表3】

架橋剤:VEMA(モル比)=1:200の膨潤度

| 経過時間 (hr) | VEMA固形分(Wt%) | | | |
|--------------|--------------|-------|-------|-------|
| | 5 | 7.5 | 10 | 15 |
| 1 | 25.03 | 6.93 | 2.95 | 3.57 |
| 2 | 29.59 | 10.52 | 4.77 | 5.30 |
| 3 | 32.88 | 18.59 | 6.24 | 6.54 |
| 5 | 36.74 | 27.87 | 9.68 | 9.83 |
| 7 | 41.45 | 31.44 | 12.30 | 12.31 |
| 24 | 78.76 | 50.83 | 30.79 | 25.52 |
| 27 | 83.41 | 54.21 | 32.79 | 26.68 |
| 32 | 91.79 | 59.95 | 37.11 | 29.44 |
| 48 | 113.37 | 69.47 | 45.88 | 33.89 |
| 56 | 122.52 | 72.47 | 49.11 | 35.92 |
| 72 | 測定不可 | 79.93 | 53.81 | 38.63 |
| 96 | — | 85.16 | 57.84 | 40.82 |

【0051】

表3(図7)から、架橋剤とVEMAのモル比が1:200の場合には、VEMA固形分が増加するにつれて、膨潤速度が小さくなることがわかる。

【0052】

なお、VEMA固形分が5%の場合、72時間経過後には吸液性架橋樹脂が崩れてしまい、重量の測定ができなくなった。

【0053】

実施例9

3官能イソシアネート化合物の使用量を、VEMAの構成モノマー単位300モルに対し1モルとする以外は、実施例7と同様にして吸液性架橋樹脂を取得し、同様に膨潤度を測定した。得られた結果を表4及び図8に示す。

【0054】

【表4】

架橋剤:VEMA(モル比)=1:300の膨潤度

| 経過時間 (hr) | VEMA固形分(Wt%) | | | |
|--------------|--------------|-------|--------|-------|
| | 5 | 7.5 | 10 | 15 |
| 1 | 43.43 | 7.03 | 3.10 | 2.47 |
| 2 | 88.92 | 14.43 | 5.91 | 4.11 |
| 3 | 115.63 | 20.98 | 8.60 | 5.43 |
| 5 | 158.27 | 28.25 | 14.39 | 8.06 |
| 8 | 測定不可 | 38.44 | 20.33 | 11.22 |
| 24 | — | 58.16 | 42.09 | 27.07 |
| 27 | — | 61.32 | 45.61 | 30.07 |
| 32 | — | 67.79 | 51.84 | 34.32 |
| 48 | — | 81.69 | 64.71 | 43.37 |
| 56 | — | 86.63 | 71.86 | 46.77 |
| 145 | — | 99.85 | 111.10 | 64.11 |

【0055】

表4(図8)から、架橋剤とVEMAのモル比が1:300の場合には、VEMA固形分が増加するにつれて、膨潤速度が小さくなることがわかる。

【0056】

なお、VEMA固形分が5%の場合、8時間経過前には吸液性架橋樹脂が崩れてしまい、重量の測定ができなくなった。

【0057】

実施例10

3官能イソシアネート化合物の使用量を、VEMAの構成モノマー単位600モルに対し1モルとする以外は、実施例7と同様にして吸液性架橋樹脂を取得し、同様に膨潤度を測定した。得られた結果を表5及び図9に示す。

【0058】

【表5】

架橋剤:VEMA(モル比)=1:600の膨潤度

| 経過時間 (hr) | VEMA固形分(Wt%) | | | |
|--------------|--------------|--------|--------|--------|
| | 5 | 7.5 | 10 | 15 |
| 1 | 24.37 | 16.63 | 8.18 | 7.90 |
| 2 | 36.82 | 30.77 | 14.82 | 13.62 |
| 3 | 44.94 | 44.51 | 19.01 | 17.25 |
| 5 | 59.09 | 70.19 | 29.18 | 27.64 |
| 7 | 75.18 | 89.34 | 37.54 | 35.88 |
| 24 | 151.40 | 202.18 | 90.06 | 89.23 |
| 27 | 測定不可 | 209.50 | 97.59 | 100.18 |
| 32 | — | 221.32 | 116.06 | 109.07 |
| 48 | — | 239.95 | 143.08 | 129.45 |
| 56 | — | 263.62 | 157.04 | 124.02 |
| 72 | — | 222.40 | 145.19 | 126.45 |
| 96 | — | — | — | 129.68 |

【0059】

表5(図9)から、架橋剤とVEMAのモル比が1:600の場合、VEMA固形分が5%wtであると、27時間経過前には吸液性架橋樹脂が崩れてしまい、重量の測定ができなくなった。また、VEMA固形分が7.5%wt及び10%wtの場合にも、96時間経過前には吸液性架橋樹脂が崩れてしまい、重量の測定ができなくなった。

【0060】

実施例11

メチルビニルエーテル無水マレイン酸共重合体(VEMA)(重量平均分子量900000;商品名VEMA A106H5、ダイセル化学工業社)をメチルエチルケトン(MEK)に溶解させ、更にその溶液に架橋剤として3官能イソシ

アネート化合物（コロネートHL、日本ポリウレタン工業社）を添加し、ゲル化前にポリエステルフィルム上に10g（固形分）/m²の割合で塗布し、80℃で10分間乾燥することにより吸液性架橋樹脂層を有する吸液性フィルムを得た。ここで、3官能イソシアネート化合物は、VEMAの構成モノマー単位100モルに対し1モルの割合で使用し、また、MEKは、VEMA固形分が10wt%となる量で使用した。

【0061】

実施例12

3官能イソシアネート化合物の使用量を、VEMAの構成モノマー単位300モルに対し1モルとする以外は、実施例11と同様の操作を繰り返すことにより、吸液性フィルムを得た。

【0062】

実施例13

3官能イソシアネート化合物の使用量を、VEMAの構成モノマー単位600モルに対し1モルとする以外は、実施例11と同様の操作を繰り返すことにより、吸液性フィルムを得た。

【0063】

実施例14

MEKを、VEMA固形分が15wt%となるように使用する以外は、実施例11と同様の操作を繰り返すことにより、吸液性フィルムを得た。

【0064】

実施例15

3官能イソシアネート化合物の使用量を、VEMAの構成モノマー単位300モルに対し1モルとする以外は、実施例14と同様の操作を繰り返すことにより、吸液性フィルムを得た。

【0065】

実施例16

3官能イソシアネート化合物の使用量を、VEMAの構成モノマー単位600モルに対し1モルとする以外は、実施例14と同様の操作を繰り返すことにより

、吸液性架橋樹脂を得た。

【0066】

(吸収速度評価)

実施例11～16の各吸液性フィルムを水平面に対し傾斜(30度)させ、その吸液性架橋樹脂層に、カーボネート系混合溶媒(エチレンカーボネート/プロピレンカーボネート/ジメチルカーボネート)を0.02ml滴下し、吸収されるまでに混合溶媒が移動した距離を測定した。得られた結果を表6に示す。なお、吸液性架橋樹脂層を設けないポリエステルフィルムに対する移動距離は25cm以上である。移動距離が長い程、吸収速度が遅いことを示している。また、表6において、「VEMA固形分」は、VEMAと3官能イソシアネート化合物とMEKとの混合物をポリエステルフィルムに塗布する際の当該混合物中の「VEMA固形分」である。

【0067】

【表6】

| | VEMA固形分 | 架橋剤：VEMA(モル比) | 移動距離(cm) |
|-------|---------|---------------|----------|
| 実施例11 | 10wt% | 1：100 | 15.3 |
| 実施例12 | 10wt% | 1：300 | 14.4 |
| 実施例13 | 10wt% | 1：600 | 16.2 |
| 実施例14 | 15wt% | 1：100 | 18.4 |
| 実施例15 | 15wt% | 1：300 | 17.0 |
| 実施例16 | 15wt% | 1：600 | 15.9 |

【0068】

表6から、VEMAに対する架橋剤の使用量が少なくなると、吸収速度が向上することがわかる。なお、実施例13と実施例16とを対比すると、実施例13の方が移動速度が大きくなっているが、これは、電解液に吸液性架橋樹脂層が溶解しているためである。

【0069】

比較例 1

メチルビニルエーテル無水マレイン酸共重合体 (VEMA) (重量平均分子量 900000; 商品名 VEMA A106H5、ダイセル化学工業社) をメチルエチルケトン (MEK) に溶解させ、更にその溶液に架橋剤として 3 官能イソシアネート化合物 (コロネート HL、日本ポリウレタン工業社) を添加し、この混合物を 25℃ で 24 時間架橋反応させることによりゲル化させて吸液性架橋樹脂を得た。ここで、3 官能イソシアネート化合物の使用量は、VEMA の構成モノマー単位 1 モルに対し 1 モル、0.5 モル、0.2 モルであり、また、MEK の使用量は、VEMA 固形分が 5 wt % となる量とした。

【0070】

得られた吸液性架橋樹脂 10 g を、常圧下のオーブン (80℃、10 分) 中で乾燥させ、更に、真空オーブン (80℃、20 分) 中で乾燥させた。得られた乾燥物を大量のプロピレンカーボネート中に浸漬し、経過時間毎にプロピレンカーボネートで膨潤した吸液性架橋樹脂の重量を測定することによりその膨潤度を測定した。得られた結果を表 7 及び図 10 に示す。

【0071】

【表7】

VEMA固形分5wt%の膨潤度

| 経過時間 | 架橋剤：VEMAモル比 | | |
|------|-------------|------|------|
| (hr) | 1：1 | 1：2 | 1：5 |
| 1 | 1.36 | 1.12 | 1.02 |
| 2 | 1.52 | 1.22 | 1.03 |
| 3 | 1.73 | 1.31 | 1.03 |
| 5 | 2.12 | 1.45 | 1.04 |
| 8 | 2.47 | 1.57 | 1.04 |
| 24 | 2.54 | 1.78 | 1.06 |
| 27 | 2.50 | 1.81 | 1.06 |
| 32 | 2.52 | 1.80 | 1.02 |
| 48 | 2.50 | 1.78 | 1.02 |
| 56 | 2.30 | 1.74 | 1.04 |
| 72 | 2.11 | 1.70 | 1.04 |
| 80 | 2.13 | 1.66 | 1.04 |
| 169 | 1.80 | 1.49 | 1.04 |

【0072】

表7（図10）から、架橋剤の使用量が実施例に比べて著しく大きい場合には、膨潤も遅く、膨潤し難いことがわかる。

【0073】

比較例2

メチルビニルエーテル無水マレイン酸共重合体（VEMA）（重量平均分子量900000；商品名VEMA A106H5、ダイセル化学工業社）をメチルエチルケトン（MEK）に溶解させ、更にその溶液に架橋剤として3官能イソシアネート化合物（コロネートHL、日本ポリウレタン工業社）を添加し、この混合物を25℃で24時間架橋反応させることによりゲル化させて吸液性架橋樹脂

を得た。ここで、3官能イソシアネート化合物の使用量は、VEMAの構成モノマー単位3000モルに対し1モルであり、また、MEKの使用量は、VEMA固形分が15wt%となる量とした。

【0074】

得られた吸液性架橋樹脂を、大量のプロピレンカーボネート中に浸漬したところ、24時間後には、吸液性架橋樹脂が崩壊し、流動性のある液体となってしまった。

【0075】

実施例17（吸液性架橋樹脂粉末を使用した吸液性組成物例）

メチルビニルエーテル無水マレイン酸共重合体（VEMA）（重量平均分子量900000；商品名VEMA A106H5、ダイセル化学工業社）をメチルエチルケトン（MEK）に10重量%で溶解させ、更にその溶液に架橋剤として3官能イソシアネート化合物（コロネートHL、日本ポリウレタン工業社）を添加し、この混合物を25℃で24時間架橋反応させることによりゲル化させて吸液性架橋樹脂を得た。この時のVEMAと架橋剤のモル比は1/800とした。得られたゲル化物である吸液性架橋樹脂100gを真空オーブン（80℃、30分間）中で乾燥させ、得られた乾燥物を高速粉砕機によって粉砕することにより吸液性架橋樹脂のゲル粉末を得た。

【0076】

次に、吸液性架橋樹脂のゲル粉末と混合するためのバインダ溶液を以下のように調製した。即ち、まず、バインダであるVEMAをMEKに固形分15%で溶解させ、更にその溶液にVEMA固形分が10%になるようにエタノールを添加し、60℃の常圧オーブン中でジャーミルで3時間攪拌することによりバインダ溶液を調製した。ここで、エタノールを添加した理由として、溶媒がMEKのみであると、吸液性架橋樹脂のゲル粉末が膨潤して塗布が困難となるからであり、しかしエタノールにはほとんど膨潤しないため、塗布性を低下させないためである。

【0077】

次に、バインダ溶液に対して、吸液性架橋樹脂のゲル粉末を、その固形分が1

0%又は20%となる様に混合することにより、吸液性組成物を得た。

【0078】

得られた吸液性組成物を、ポリエステルフィルムに 100 g/m^2 の塗工量でコーティングし、 80°C で10分乾燥させることにより、吸液性架橋樹脂層が形成された吸液性シートを作成した。

【0079】

この吸液性シートを水平面に対し傾斜（ 30° ）させ、その吸液性架橋樹脂層に、カーボネート系混合溶媒（エチレンカーボネート／プロピレンカーボネート／ジメチルカーボネート）を 0.02 ml 滴下し、吸収されるまでに混合溶媒が移動した距離を測定した。得られた結果を表8に示す。なお、吸液性架橋樹脂層を設けないポリエステルフィルムに対する移動距離は 25 cm 以上である。移動距離が長い程、吸収速度が遅いことを示している。

【0080】

【表8】

| 吸液性架橋樹脂 のゲル粉末 | 移動距離 (cm) |
|------------------|-------------------------|
| 固形分10% | 14.3 |
| 固形分20% | 13.9 |

【0081】

表8から、吸液性架橋樹脂のゲル粉末をバインダ樹脂に混合して成膜した吸液性シートは、カーボネート系溶剤を迅速に吸収できることがわかる。

【0082】

実施例18（模擬電池パックでの電解液吸収試験）

図11に示すように、縦 7.0 cm ×横 7.9 cm ×高さ 2.3 cm のABS樹脂の箱41を用意し、箱の底部に縦 6.5 cm ×横 6.5 cm ×厚み $100\text{ }\mu\text{m}$ の図11の吸液性シート42（吸液性架橋樹脂のゲル粉末固形分10%）を貼り付け、その上にリチウムイオン電池43を3本装填し、電池に隣接した部分に

ガラスエポキシ基材 44 を回路基板として設置した (図 11 参照)。

【0083】

そして 3 本の電池 43 の真ん中の電池の側面部分に電気ドリルで孔 h を一つ開口し、そこから漏れ出た電解液を吸液性シートに吸収させる試験を行った。孔 h を開口し、一昼夜放置後、電池パック内を観察したところガラスエポキシ基板に濡れは観察されなかった。また、孔 h が開口された電池の重量減少量が 2.5 g であり、吸液性シートの重量増大量が 2.5 g であったことから、漏れ出た電解液のすべてが吸液性シートに吸収されたことがわかった。

【0084】

【発明の効果】

本発明によれば、非水電解液電池パック（特に、リチウムイオン非水電解液二次電池パック）を構成する非水電解液二次電池の非水電解液に対して優れた吸液性を示す吸液性架橋樹脂を含有する吸液性組成物並びに吸液性シートが提供される。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の吸液性シートの断面図である。

【図 2】

本発明の吸液性シートの断面図である。

【図 3】

本発明の非水電解液電池パックの透視図である。

【図 4】

本発明の非水電解液電池パックの透視図である。

【図 5】

本発明の非水電解液電池パックの透視図である。

【図 6】

架橋剤：VEMA（モル比）＝1：100 の場合の吸液性架橋樹脂の膨潤度を示す図である。

【図 7】

架橋剤：VEMA（モル比）＝1：200の場合の吸液性架橋樹脂の膨潤度を示す図である。

【図8】

架橋剤：VEMA（モル比）＝1：300の場合の吸液性架橋樹脂の膨潤度を示す図である。

【図9】

架橋剤：VEMA（モル比）＝1：600の場合の吸液性架橋樹脂の膨潤度を示す図である。

【図10】

多量の架橋剤を使用した場合の吸液性架橋樹脂の膨潤度を示す図である。

【図11】

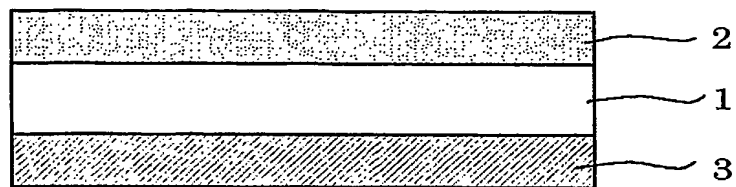
模擬電池パックでの電解液吸収試験の説明図である。

【符号の説明】

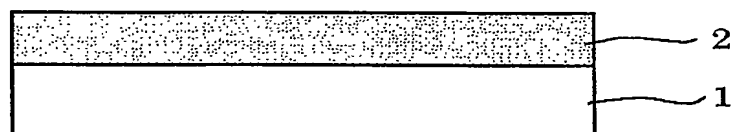
1…支持基材、2…吸液性架橋樹脂層、3…粘着層、31…電池ケース、32…配線回路基板、33…非水電解液電池セル、34…吸液性組成物、35…金属リード、36…外部端子、37，38…吸液性シート

【書類名】 図面

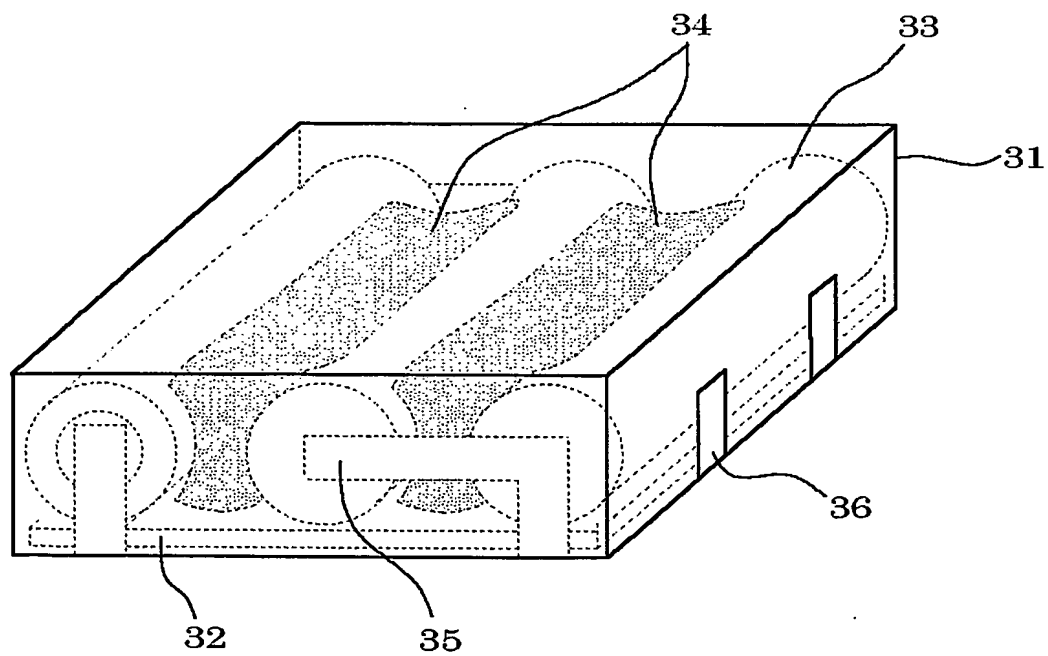
【図 1】



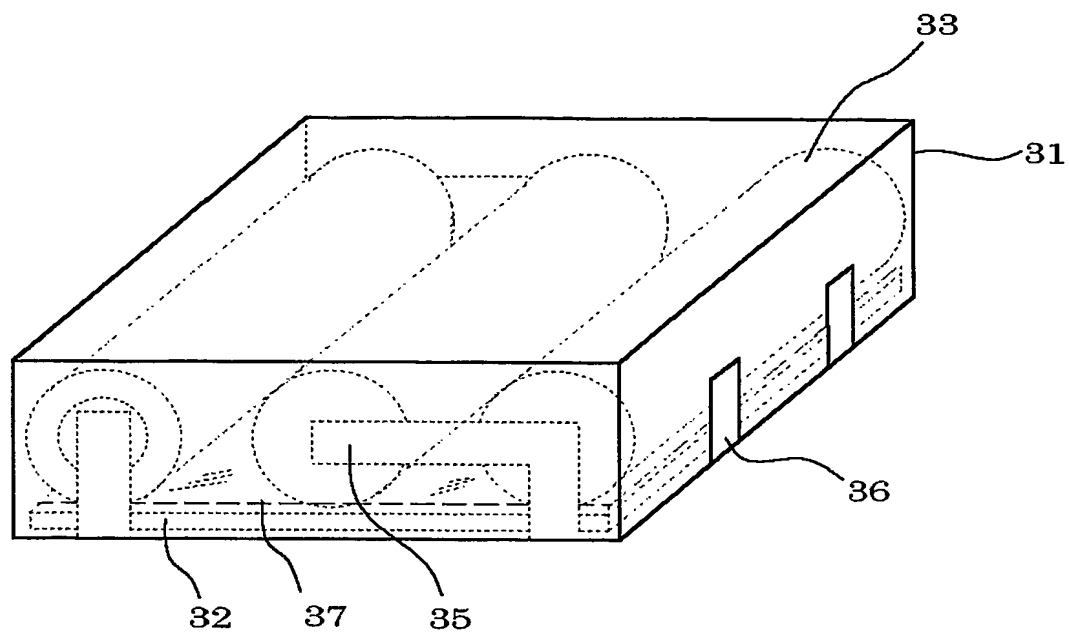
【図 2】



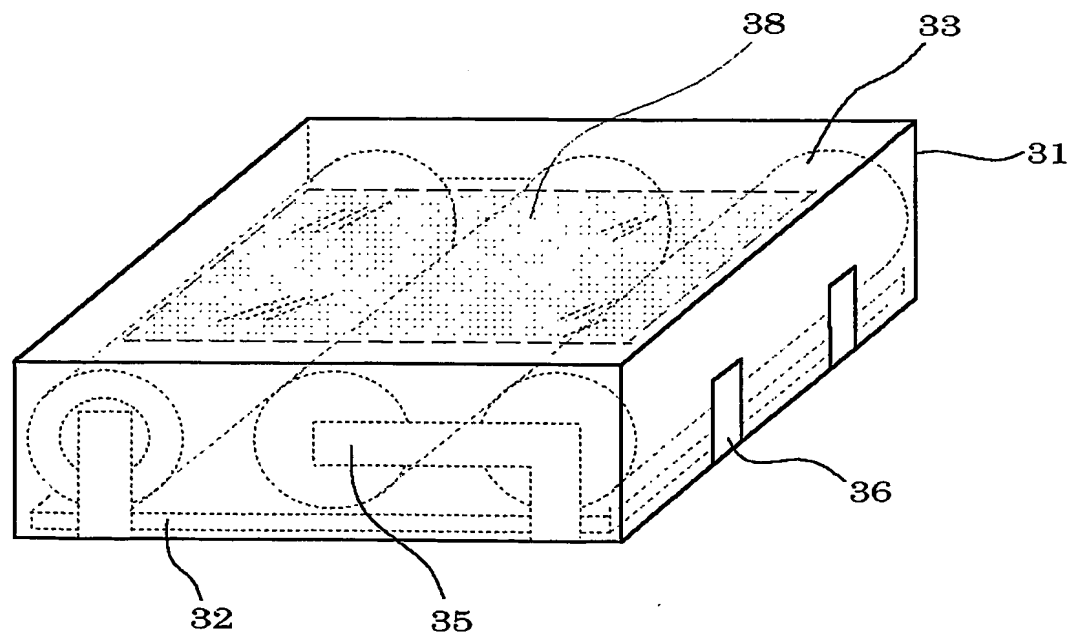
【図 3】



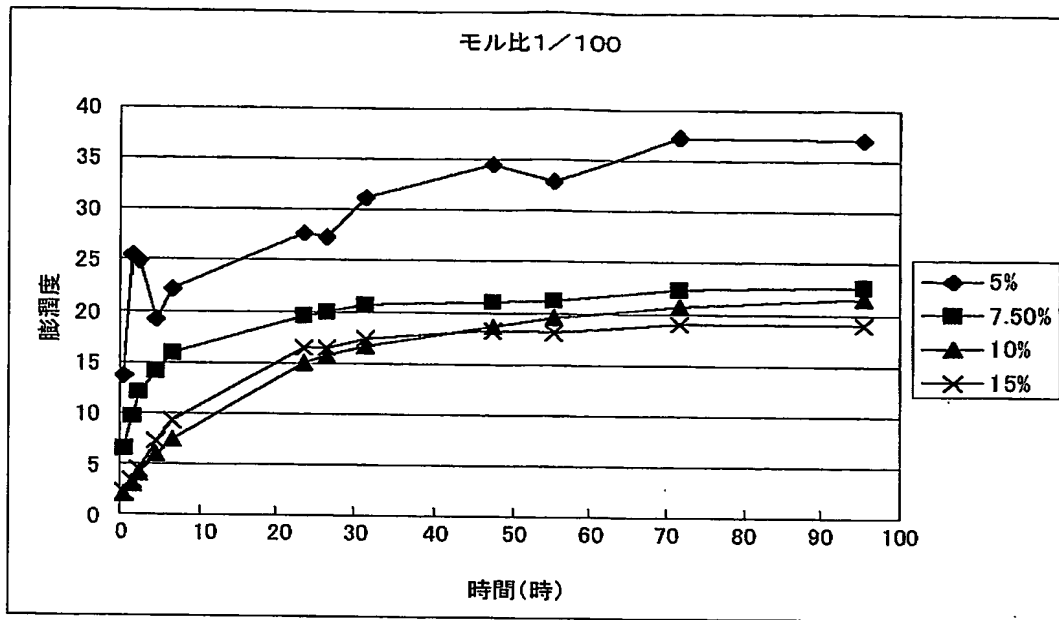
【図 4】



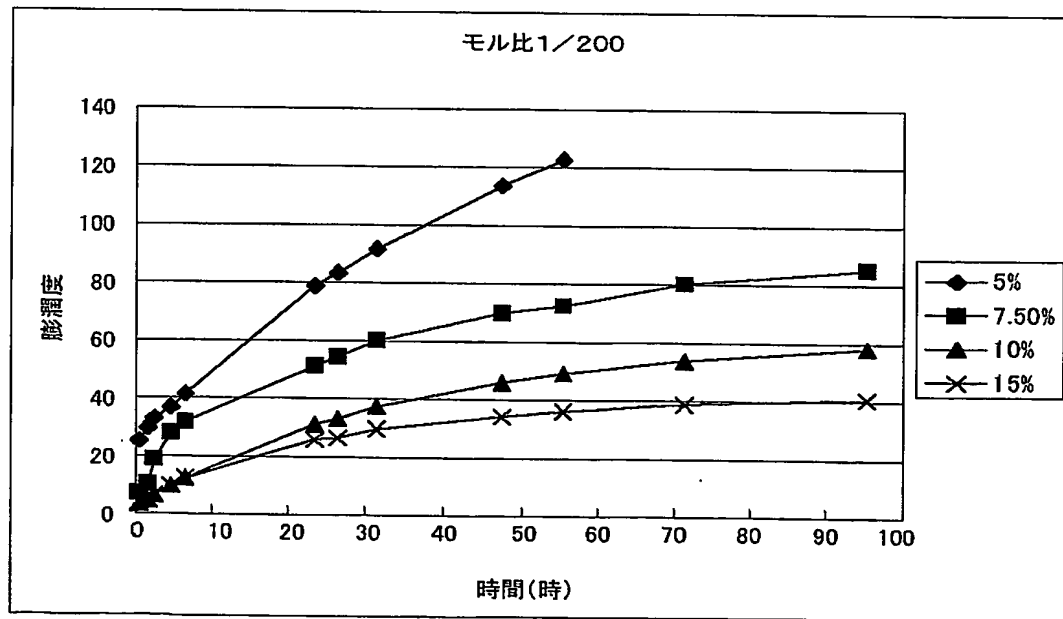
【図 5】



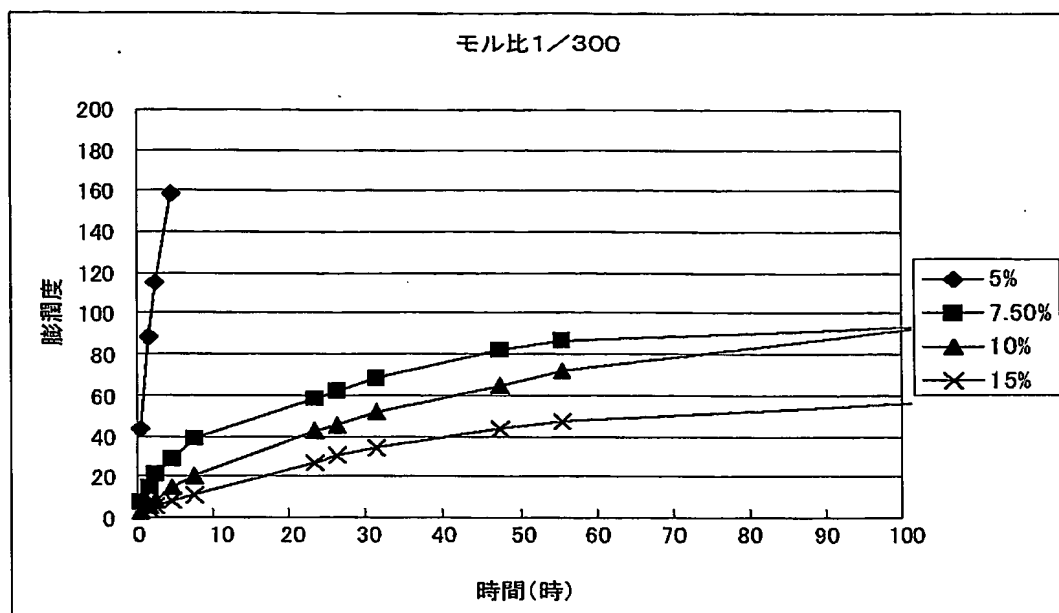
【図 6】



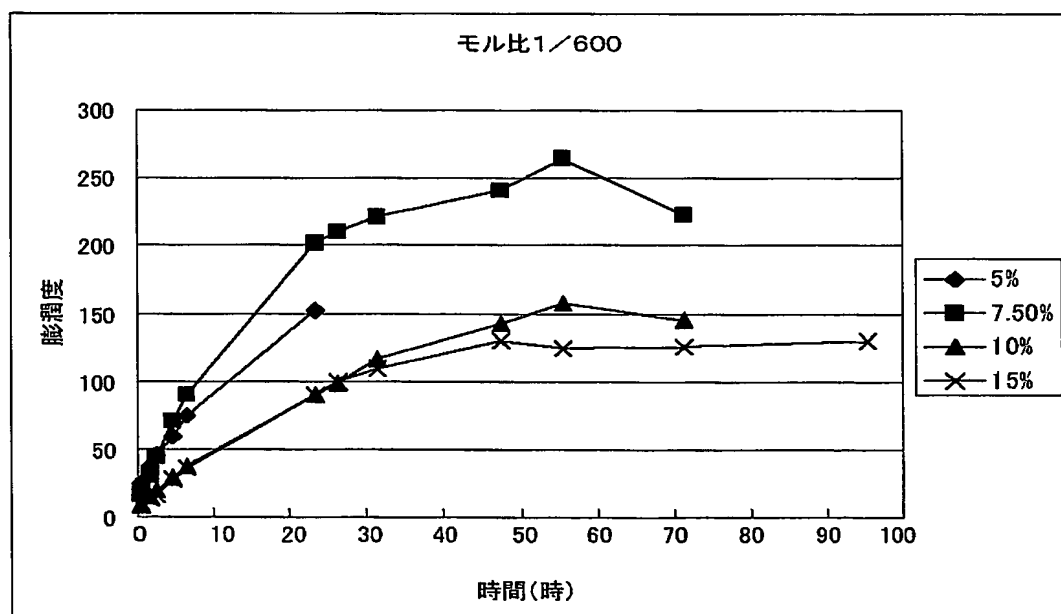
【図 7】



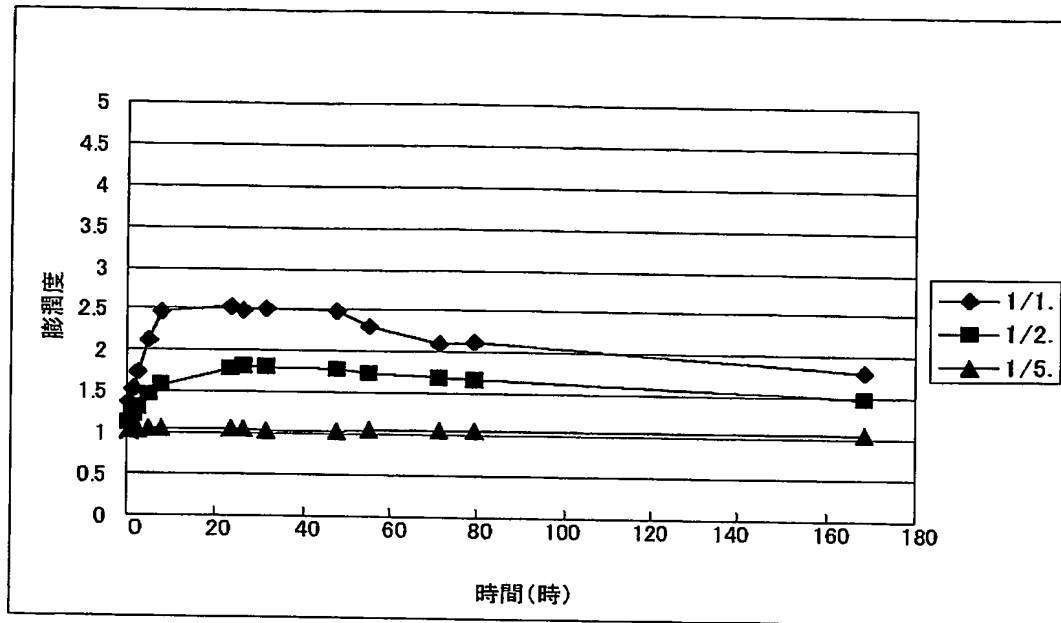
【図8】



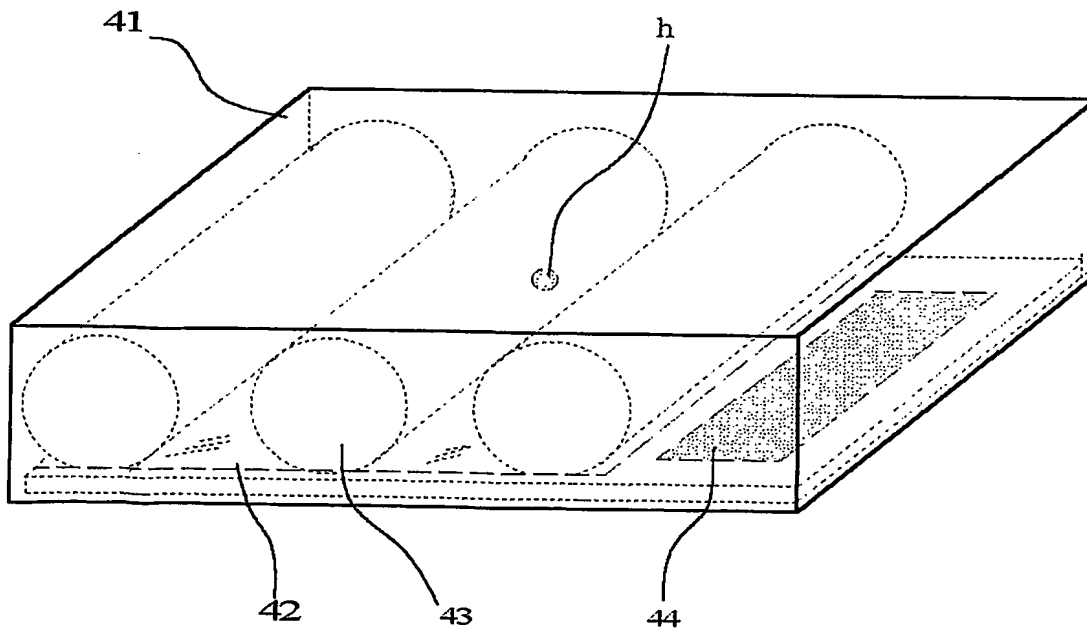
【図9】



【図10】



【図11】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 非水電解液電池パック（特に、リチウムイオン非水電解液二次電池パック）を構成する非水電解液二次電池の非水電解液に対して優れた吸液性を示す吸液性架橋樹脂を含有する吸液性組成物並びに吸液性シートを提供する。

【解決手段】 非水電解液電池パック用吸液性組成物は、メチルビニルエーテル無水マレイン酸共重合体を多官能イソシアネート化合物で架橋させてなる吸液性架橋樹脂の粉末とバインダ樹脂とを含有する。また、非水電解液電池パック用吸液性シートは、支持基材 1 の片面に、メチルビニルエーテル無水マレイン酸共重合体が多官能イソシアネート化合物で架橋されてなる吸液性架橋樹脂層 2 が形成されている。

【選択図】 図 1

認定・付加情報

特許出願の番号 特願 2003-012838
受付番号 50300092226
書類名 特許願
担当官 第五担当上席 0094
作成日 平成15年 1月27日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】 000108410
【住所又は居所】 東京都品川区大崎一丁目11番2号 ゲートシ
ティ大崎イーストタワー8階
【氏名又は名称】 ソニーケミカル株式会社

【代理人】

申請人
【識別番号】 100095588
【住所又は居所】 神奈川県川崎市多摩区三田1-26-28 ニ
ューウェル生田ビル201号室 田治米国際特許事
務所
【氏名又は名称】 田治米 登

【代理人】

【識別番号】 100094422
【住所又は居所】 神奈川県川崎市多摩区三田1-26-28 ニ
ューウェル生田ビル201号室 田治米国際特許事
務所
【氏名又は名称】 田治米 恵子

次頁無

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000108410]

| | |
|----------|--|
| 1. 変更年月日 | 2002年 6月13日 |
| [変更理由] | 住所変更 |
| 住 所 | 東京都品川区大崎一丁目11番2号 ゲートシティ大崎イース トタワー8階 |
| 氏 名 | ソニーケミカル株式会社 |

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.